


DS mit relevant 9

(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 508 582 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.02.2005 Patentblatt 2005/08

(51) Int Cl.7: **C08G 6/02, C08L 61/02,**
C08L 61/14, C09D 4/06

(21) Anmeldenummer: **04103130.3**

(22) Anmeldetag: **02.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **22.08.2003 DE 10338560**

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Glöckner, Patrick, Dr.**
40885, Ratingen (DE)
• **Mindach, Lutz, Dr.**
45770, Marl (DE)
• **Denkinger, Peter, Dr.**
48301, Nottuln (DE)

(54) **Strahlenhärtbare Harze auf Basis hydrierter Keton- und Phenol-Aldehydharze und ein Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Harze auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 1 508 582 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Harze auf Basis carbonylhydrierter Keton-Aldehyd- und kernhydrierter Phenol-Aldehydharze und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Strahlenhärtbare Beschichtungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen, da u.a. der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

[0003] Die filmbildenden Komponenten sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskos, so dass auf hohe Anteile organischer Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden erhalten, indem nach Applikation des Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B. UV-Licht initiierte Vernetzungsreaktionen gebildet wird.

[0004] Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u.a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

[0005] Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur mit z. B. Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet bzw. beschleunigt.

[0006] Für strahlungsinitiierte Vernetzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen sind die Keton-Aldehydharze nicht geeignet.

[0007] Daher werden die Keton-Aldehydharze üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsstoff-Systemen z. B. als filmbildende, jedoch nicht vernetzende Zusatzkomponente eingesetzt. Derartige Beschichtungen besitzen oft wegen der unvernetzten Anteile eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

[0008] DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben die Verwendung von Keton-Aldehyd- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlenhärtbaren Systemen. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

[0009] EP 0 902 065 beschreibt die Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Keton oder Aldehyden als Zusatzkomponente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

[0010] DE 24 38 712 beschreibt strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton- und Keton-Formaldehydharzen sowie polymerisierbaren Komponenten wie polyfunktionellen Acrylatesteren mehrwertiger Alkohole. Dem Fachmann ist offensichtlich, dass eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehyd- und Ketonharze nur durch die Verwendung von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Harze mit einem hohen Ölgehalt zu unerwünschten Vergilbungen neigen.

[0011] US 4,070,500 beschreibt die Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Komponente in strahlungshärtbaren Tinten.

[0012] Die Umwandlung der Carbonylgruppen in sekundäre Alkohole durch Hydrierung von Keton-Aldehydharzen wird seit langem praktiziert (DE-PS 8 70 022, DE 32 41 735). Ein typisches und bekanntes Produkt ist Kunstharz SK der Degussa AG. Ebenfalls bekannt sind Harze auf Phenolharzbasis, deren aromatische Einheiten durch Hydrierung in cycloaliphatische Gruppen umgewandelt wurden, wobei ein Teil der Hydroxygruppen erhalten bleibt. Die Verwendung carbonyl- und kernhydrierter Keton-Aldehydharze auf Basis von Ketonen, die aromatische Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Ein solches Harz wird in DE 33 34 631 beschrieben. Die OH-Zahl derartiger Produkte ist mit über 200 mg KOH/g sehr hoch.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze und/oder kernhydrierte Phenol-Aldehydharze chemisch derart zu modifizieren, dass strahlenhärtbare Harze resultieren, die verseifungsstabil und widerstandsfähig sind sowie eine hohe Vergilbungsbeständigkeit besitzen.

[0014] Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden, indem carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze und/oder kernhydrierte Phenolharze polymeranalog mit ethylenisch ungesättigten Gruppierungen versehen wurden.

[0015] Es hat sich gezeigt, dass carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze und/oder kernhydrierte Phenol-Aldehydharze, die über ethylenisch ungesättigte Gruppierungen verfügen, in Gegenwart geeigneter Verbindungen wie z. B. Photoinitiatoren ggf. in Gegenwart geeigneter Photosensibilisatoren durch z. B. UV-Licht induziert in ein polymeres Netzwerk umgewandelt werden können, das, je nach Anteil ethylenisch ungesättigter Gruppen, eine hohe bis sehr hohe Härte und Widerstandsfähigkeit besitzt.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend

- A) mindestens ein carbonylhydriertes Keton-Aldehydharz und/oder
- B) mindestens ein kernhydriertes Phenol-Aldehydharz und
- C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

[0017] Gegenstand sind auch strahlenhärtbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz, und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz, mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

[0018] Als Ketone zur Herstellung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden.

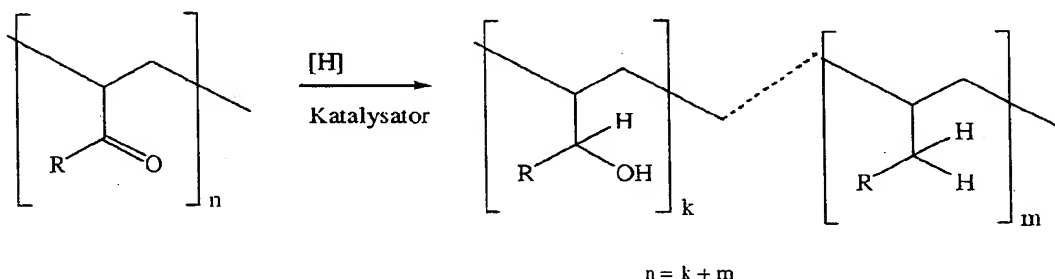
[0019] Im allgemeinen können aber alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden. Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

[0020] Als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

[0021] Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

[0022] Besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die Komponente A) carbonylhydrierte Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

[0023] Die Harze aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff bei Drücken von bis zu 300 bar hydriert. Dabei wird die Carbonylgruppe des Keton-Aldehydharzes in eine sekundäre Hydroxygruppe umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein Teil der Hydroxygruppen abgespalten werden, so dass Methylengruppen resultieren. Zur Veranschaulichung dient folgendes Schema:



[0024] Als Komponente B) werden kernhydrierte Phenol-Aldehydharze des Novolaktyps unter Verwendung der Aldehyde wie z. B. Formaldehyd, Butyraldehyd oder Benzaldehyd, bevorzugt Formaldehyd, eingesetzt. Im untergeordneten Maße können nicht hydrierte Novolake verwendet werden, die dann aber geringere Lichtechtheiten besitzen.

[0025] Besonders geeignet sind kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole. Im allgemeinen können alle in der Literatur für Phenolharzsynthesen als geeignet genannten Phenole eingesetzt werden.

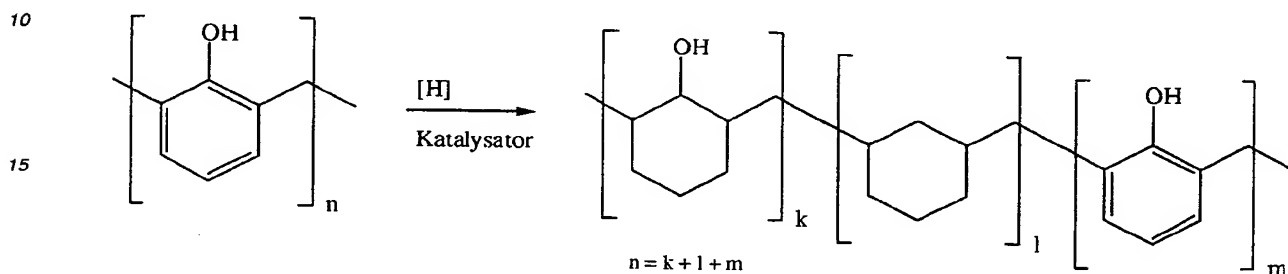
[0026] Als Beispiel für geeignete Phenole seien Phenol, 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2- und 4-tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole genannt. Sie können allein oder in Mischung verwendet werden.

[0027] Ganz besonders bevorzugt werden kernhydrierte, alkylsubstituierte Phenol-Formaldehydharze des Novolaktyps

typs eingesetzt. Bevorzugte Phenolharze sind Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2-, und 4-tert.-Octylphenol sowie Dodecylphenol.

[0028] Die Hydrierung der Novolake erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Katalysators mit Wasserstoff. Dabei wird durch die Wahl des Katalysators der aromatische Ring in einen cycloaliphatischen umgewandelt. Durch geeignete Wahl der Parameter bleibt die Hydroxygruppe erhalten.

[0029] Zur Veranschaulichung dient folgendes Schema:



[0030] Durch die Wahl der Hydrierbedingungen können auch die Hydroxygruppen hydriert werden, so dass cycloaliphatische Ringe entstehen. Die kernhydrierten Harze besitzen OH-Zahlen von 50 bis 450 mg KOH/g, bevorzugt 100 bis 350 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 150 bis 300 mg KOH/g. Der Anteil an aromatischen Gruppen liegt unter 50 Gew.-%, bevorzugt unter 30 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-%.

[0031] Die der Erfindung zugrundeliegenden strahlenhärtbaren Harze werden durch polymeranaloge Umsetzung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze und/oder der kernhydrierten Phenolharze in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit der Komponente C) erhalten. Geeignet sind Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylsäurederivaten wie z. B. (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylestern und/oder Anhydriden allein oder in Mischung. Darüber hinaus lassen sich strahlenhärtbare Harze erhalten durch Umsetzung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze und kernhydrierten Phenolharze mit Isocyanaten, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, wie z. B. (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, wie z. B. Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat. Außerdem haben sich Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, und Diisocyanaten wie z. B. Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Iso-cyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexyl-isocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischung als vorteilhaft erwiesen. Als Beispiele seien die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI genannt.

[0032] Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und HMDI, erhältlich sind.

[0033] Gegebenenfalls kann ein geeigneter Katalysator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harze eingesetzt werden. Geeignet sind alle in der Literatur bekannten Verbindungen, die eine OH-NCO-Reaktion beschleunigen, wie z.B. Diazabicyclooctan (DABCO) oder Dibutylzinnildilaurat (DBTL).

[0034] Je nach Verhältnis der Edukte zueinander werden Harze erhalten, die gering bis hoch funktionell sind. Durch die Wahl der Edukte ist auch die Einstellung der späteren Härte des vernetzten Films möglich. Wird z. B. ein Hartharz wie das hydrierte Acetophenon-Formaldehydharz mit α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat umgesetzt, werden

Produkte höherer Härte erhalten als durch die Verwendung von (Meth)acrylethylisocyanat und/oder Hydroxyethylacrylat-Isophorondiisocyanat-Addukten; die Flexibilität ist allerdings dann geringer. Auch hat sich gezeigt, dass die Reaktivität von sterisch wenig gehinderten ethylenisch ungesättigten Verbindungen - wie z. B. von Hydroxyethylacrylat - höher ist als bei solchen, die sterisch gehindert sind wie z. B. α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat.

[0035] Es ist auch möglich, einen Teil der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) und / oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharze B) durch weitere hydroxyfunktionelle Polymere wie z.B. hydroxyfunktionelle Polyether, Polyester und / oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können direkt Mischungen dieser Polymere mit den Komponenten A) und / oder B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass zunächst auch Addukte von A) und / oder B) mit z.B. hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern und / oder Polyacrylaten unter Verwendung der genannten Di- und / oder Triisocyanate hergestellt werden können, die dann erst mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den "reinen" carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen A) und / oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharz B) können hierdurch Eigenschaften, wie z.B. Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

[0036] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen, und/oder

B) kernhydrierten Phenol-Aldehydharzen, mit

C) Verbindungen, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweisen, gegebenenfalls unter Verwendung weiterer hydroxyfunktionalisierter Polymere.

[0037] Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes.

[0038] Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) die Verbindung, welche zum einen mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

[0039] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

[0040] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0041] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform II

wird zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z.B. Polyether, Polyester und / oder Polyacrylat die Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) und dem zusätzlichen Polymer reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

[0043] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

[0044] Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0045] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) und / oder Komponente B) und/oder zusätzlicher Polymere, bezogen auf M_n , mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform III wird zu der Lösung oder Schmelze des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes A) und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und / oder Polyacrylat ein di- und / oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) und dem zusätzlichen Polymer reaktive Gruppierung aufweist, ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

EP 1 508 582 A1

[0047] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

[0048] Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) und / oder Komponente B) und / oder zusätzlicher Polymere, bezogen auf M_n , mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0049] In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, ggf. in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

[0050] Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiel 1:

[0051] Die Synthese erfolgt, indem 1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; hydriertes Harz aus Acetophenon und Formaldehyd OHZ = 240 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 1000$ g/mol) mit 1,5 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % Dibutylzinndilaurat (auf Harz, 65 %ig in Methoxypropylacetat) in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80°C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl von kleiner 0,1 erreicht ist. Es wird eine helle, klare Lösung mit einer dynamischen Viskosität von 51,56 Pa·s erhalten.

Beispiel 2:

[0052] 1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; OHZ = 240 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 1000$ g/mol) und 4 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1:1 werden in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Degussa AG) sowie 0,1 % Dibutylzinndilaurat (auf Harz, 65 %ig in Methoxypropylacetat) in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre bis zu einer NCO-Zahl unter 0,1 bei 80°C zur Reaktion gebracht. Die erhaltene Lösung mit einer dynamischen Viskosität von 26,2 Pa·s ist hell und klar.

[0053] Die Harzlösungen aus Beispiel 1. und 2. wurden mit Darocur 1173 (Ciba Specialty Chemicals, 1,5 % bez. auf Festharz) versehen, auf eine Glasplatte aufgetragen und das Lösemittel bei erhöhter Temperatur (30 min, 80°C) verdampft. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ca. 12 sec. lang ausgehärtet. Die zuvor löslichen Filme sind nicht mehr löslich in Methyläthylketon.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend

A) mindestens ein carbonylhydriertes Keton-Aldehydharz, und/oder

B) mindestens ein kernhydriertes Phenol-Aldehydharz, und

C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

2. Strahlenhärtbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz, und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz, mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

3. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1 oder 2, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz,
und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz,
mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,

und mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer.

4. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,
das Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat eingesetzt werden.

5. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 oder 4,

wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Phenol-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.

6. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 bis 5,

wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Phenol-Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden.

7. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

8. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

9. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

10. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,
dass 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.

11. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.

12. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

13. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,
dass Formaldehyd und / oder para-Formaldehyd und / oder Trioxan eingesetzt werden.

- 5 14. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hydrierungsprodukte der Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd als Komponente A eingesetzt werden.
- 10 15. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den kernhydrierten Phenol-Aldehydharzen (Komponente B) die Aldehyde. Formaldehyd, Butyraldehyd und/oder Benzaldehyd eingesetzt werden.
- 15 16. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass nicht hydrierte Phenol-Aldehydharze im untergeordneten Maße eingesetzt werden.
- 20 17. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Komponente B) kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole eingesetzt werden.
- 25 18. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
- 30 19. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.
- 35 20. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
- 40 21. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylester und/oder Anhydriden allein oder in Mischung eingesetzt werden.
- 45 22. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, bevorzugt (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.
- 50 23. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, mit Diisocyanate eingesetzt werden.
- 55 24. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass Diisocyanate ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), 4-Iso-cyanatomethyl-1,8-octandi-

isocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan (1,3- H_6 -XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

25. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 24,

dadurch gekennzeichnet,

dass Polyisocyanate hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate eingesetzt werden.

26. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI eingesetzt werden.

27. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1 mol des carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes und/oder kernhydrierten Phenol-Aldehydharzes, bezogen auf M_n , und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung eingesetzt werden.

28. Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz,

und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz,

mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

29. Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz,

und/oder

B) mindestens einem kernhydrierten Phenol-Aldehydharz,

mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist, und mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Katalysator eingesetzt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 28 bis 30,

dadurch gekennzeichnet,

dass in der Schmelze oder in einem Lösemittel umgesetzt wird.

32. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 28 bis 31,

dadurch gekennzeichnet,

dass Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 27 eingesetzt werden.

33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,

dadurch gekennzeichnet,

dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Phenol-Aldehydharze B) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.

34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,

EP 1 508 582 A1

dadurch gekennzeichnet,

dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Phenol-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.

5

35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,

dadurch gekennzeichnet,

dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Phenol-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt wird und anschließend die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben wird.

10

36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 35,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C, umgesetzt wird.

15

37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 36,

dadurch gekennzeichnet,

dass Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat als hydroxyfunktionalisiertes Polymer eingesetzt werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A, D	DE 870 022 C (CHEMISCHE WERKE HUELS GES MIT) 9. März 1953 (1953-03-09) * Seite 2, Zeilen 102-117; Ansprüche 1,2 *	1,2	C08G6/02 C08L61/02 C08L61/14 C09D4/06
A	EP 0 111 686 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27. Juni 1984 (1984-06-27) * Seite 3, Zeilen 22-29; Anspruch 1 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C08L C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 2004	Prüfer Hoffmann, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : Älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 04 10 3130

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-10-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 870022	C	09-03-1953	KEINE
EP 0111686	A	27-06-1984	DE 3334631 A1 17-05-1984
		AT 25990 T	15-04-1987
		DE 3370343 D1	23-04-1987
		EP 0111686 A1	27-06-1984
		ES 8406081 A1	16-10-1984
		JP 1907108 C	24-02-1995
		JP 6025241 B	06-04-1994
		JP 59113013 A	29-06-1984
		US 4542194 A	17-09-1985

EPO FORM P061

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)